



1731
04/6/02
Attorney Fil No.: 420 P 013

IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

In re application of:
Hartmut SCHULZ et al.
Serial No. 10/006,318
Filed: November 13, 2001
For: DECORATIVE PAPER
WITH A HIGH OPACITY

I hereby certify that this correspondence is being deposited with the United States Postal Service as first class mail in an envelope addressed to: the Assistant Commissioner for Patents, Washington, D.C. 20231 on January 18, 2002

Signature

Date

FORWARDING OF PRIORITY DOCUMENT

COPY OF PAPERS
ORIGINALLY FILED

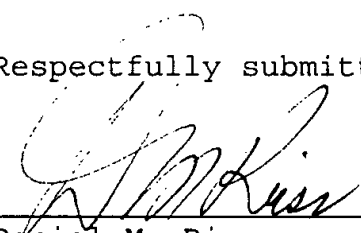
Commissioner for Patents
Washington, D.C. 20231

Sir:

Enclosed herewith is a certified copy of German Patent application Serial No. 100 57 294.4, filed 17 November 2001, upon which priority is claimed under 35 U.S.C. §119.

Respectfully submitted,

Date: January 18, 2002


Daniel M. Riess
Registration No. 24,375

COOK, ALEX, McFARRON, MANZO
CUMMINGS & MEHLER, LTD.
200 West Adams Street
Suite 2850
Chicago, Illinois 60606
(312) 236-8500

RECEIVED
MAR 13 2002
TC 1700



Prioritätsbescheinigung über die Einreichung einer Patentanmeldung

Aktenzeichen: 100 57 294.4
Anmeldetag: 17. November 2000
Anmelder/Inhaber: Technocell Dekor GmbH & Co KG,
Osnabrück/DE
Bezeichnung: Dekorroh papier mit hoher Opazität
IPC: D 21 H 19/38

RECEIVED
MAR 1 3 2002
TC 1700

COPY OF PAPERS
ORIGINALLY FILED

Die angehefteten Stücke sind eine richtige und genaue Wiedergabe d r ur-
sprünglichen Unterlagen dieser Patentanmeldung.

München, den 22. November 2001
Deutsches Patent- und Markenamt
Der Präsident
Im Auftrag

Wallner

MI/mo 085/008
17. November 2000

Dekorroh papier mit hoher Opazität

Die Erfindung betrifft ein Dekorroh papier, das ein Pigmentgemisch aus Titandioxid und Talkum enthält sowie daraus erhaltene dekorative Beschichtungswerkstoffe.

Dekorative Beschichtungswerkstoffe, sogenannte Dekorpapiere oder Dekorfolien, werden vorzugsweise zur Oberflächenbeschichtung bei der Möbelherstellung und im Innenausbau eingesetzt. Unter Dekorfolie versteht man eine kunstharzgetränkte oder kunstharzgetränkte und oberflächenbehandelte, bedruckte oder unbedruckte Papierbahn. Dekorfolien werden mit einer Trägerplatte verleimt oder verklebt.

Je nach Art des Imprägniervorgangs unterscheidet man zwischen Dekorfolien mit durchimprägniertem Papierkern und Dekorfolien auf Vorimprägnat-Basis, bei denen das Papier in der Papiermaschine online nur teilweise imprägniert wird. Schichtpreßstoffe (High Pressure Laminates) sind Lamine, die durch Verpressen mehrerer imprägnierter, aufeinander geschichteter Papiere entstehen. Der Aufbau dieser Schichtpreßstoffe besteht im allgemeinen aus einem höchsten Oberflächenbeständigkeit erzeugenden transparenten Auflageblatt (Overlay), einem kunstharzgetränkten Dekorpapier und einem oder mehreren phenolbehandelten Kraftpapieren. Als Unterlage hierfür werden beispielsweise Hartfaser- und Holzspanplatten sowie Sperrholz eingesetzt.

Bei den nach dem Kurztaktverfahren hergestellten Laminaten (Low Pressure Laminates) wird das mit Kunstharz getränkte Dekorpapier direkt mit einer Unterlage, beispielsweise einer Spanplatte, unter Anwendung eines niedrigen Drucks verpreßt.

Das bei den oben genannten Beschichtungswerkstoffen verwendete Dekorpapier wird weiß oder farbig mit oder ohne zusätzlichen Aufdruck eingesetzt.

An sogenannte Dekorrohapiere als Ausgangsmaterialien zur Herstellung der oben genannten Beschichtungswerkstoffe werden besondere Anforderungen gestellt wie hohe Opazität für eine bessere Abdeckung der Unterlage, gleichmäßige Formation und Grammatur des Blatts für eine gleichmäßige Harzaufnahme, hohe Lichtbeständigkeit, hohe Reinheit und Gleichmäßigkeit der Farbe für gute Reproduzierbarkeit des aufzudruckenden Musters, hohe Naßfestigkeit für einen reibungslosen Imprägniervorgang, entsprechende Saugfähigkeit zur Erlangung des erforderlichen Harzsättigungsgrades, Trockenfestigkeit, die bei Umrollvorgängen in der Papiermaschine und beim Bedrucken in der Druckmaschine.

Dekorrohapiere bestehen im allgemeinen aus hochweißen Sulfatzellstoffen, überwiegend aus Laubholzzellstoff, bis zu 45% Pigmenten und Füllstoffen sowie Naßfestmittel, Retentionsmitteln und Fixiermitteln. Dekorrohapiere unterscheiden sich von üblichen Papieren durch den sehr viel höheren Füllstoffanteil und das Fehlen einer beim Papier üblichen Masseleimung oder Oberflächenleimung mit den bekannten Leimungsmitteln wie Alkylketendimeren.

Die Opazität gehört zu den wichtigsten Eigenschaften des Dekorropapiers. Diese kennzeichnet das Abdeckvermögen gegenüber der Unterlage.

Eine hohe Opazität des Dekorropapiers wird durch die Zugabe von Weißpigmenten erreicht. Als Weißpigment wird in der Regel Titandioxid verwendet. Dieses Pigment gewährleistet eine hohe Opazität und eine gute Helligkeit und Weiße des Dekorropapiers. Nachteilig ist allerdings der hohe Preis des Titandioxids.

Bei dem teilweise oder vollständigen Austausch von Titandioxid durch andere Weißpigmente wird eine Verschlechterung dieser Eigenschaften erzielt. Eine Angleichung der Opazität ist nur durch eine Erhöhung des Pigmentanteils zu erreichen. Der Pigmentanteil läßt sich aber nicht beliebig erhöhen, da in diesem Fall mit einer Beeinträchtigung der physikalischen Eigenschaften wie Retentionsverhalten der Zellstoffsuspension, Festigkeiten, Lichtechtheit und Harzaufnahme zu rechnen ist.

Die der Erfindung zugrundeliegende Aufgabe besteht darin, ein kostengünstiges Dekorpapier mit einer hohen Opazität bei gleichzeitig vermindertem Titandioxidanteil bereitzustellen.

Gelöst wird diese Aufgabe durch ein Dekorpapier für dekorative Beschichtungswerkstoffe, das eine Pigmentmischung aus einem Titandioxid und Talkum enthält. Das erfindungsgemäß eingesetzte Talkum hat eine sehr enge Korngrößenverteilung mit einem D50 von kleiner etwa 3 μm . Dies bedeutet, daß 50 % der Talkumteilchen einen Durchmesser von weniger als etwa 3 μm aufweisen. Besonders

bevorzugt ist Talkum mit einer Korngrößenverteilung D50 kleiner etwa 2 μm .

Die spezifische Oberfläche des erfindungsgemäß eingesetzten Talkums ist größer als etwa 30.000 m^2/kg , gemäß einer besonders bevorzugten Ausführung größer als etwa 40.000 m^2/kg . Die spezifische Oberfläche herkömmlicher Talkumtypen liegt demgegenüber im Bereich von 8.000 bis 16.000 m^2/kg . Die spezifische Oberfläche wurde nach DIN 66126 bestimmt.

Der Anteil an Talkum im Pigmentgemisch liegt vorzugsweise bei 0,1 bis 25 Gew.%, bezogen auf den Gesamtpigmentgehalt.

Das im Pigmentgemisch des erfindungsgemäßen Dekorroh-papiers enthaltene Titandioxid kann ein üblicherweise in Dekorpapieren verwendetes Titandioxid sein. Solche Titandioxide sind im Handel erhältlich und können in Rutil- oder Anatas-Typ verwendet werden. Solche Titandioxide vom Rutil-Typ sind besonders bevorzugt.

Es können weitere Füllstoffe wie Zinksulfid, Calciumcarbonat, Kaolin oder deren Gemische verwendet werden.

Der Anteil des Füllstoffs im Dekorroh-papier kann bis zu 55 Gew.%, insbesondere 11 bis 50 Gew.% oder 20 bis 45 Gew.%, bezogen auf das Papiergewicht, betragen. Das Flächengewicht der erfindungsgemäßen Dekorroh-papiere kann im Bereich von 30 bis 300 g/m^2 liegen und wird üblicherweise 40 bis 200 g/m^2 betragen. Die Flächengewichte werden in Abhängigkeit vom besonderen Verwendungszwecke gewählt.

Als Zellstoffe zur Herstellung der erfindungsgemäßen Dekorrohpapiere können Nadelholz-Zellstoffe (Langfaser-Zellstoffe) oder Laubholz-Zellstoffe (Kurzfaser-Zellstoffe) verwendet werden. Auch der Einsatz von Baumwollfasern oder Gemische der zuvor genannten Zellstoffsorten können verwendet werden. Besonders bevorzugt wird beispielsweise eine Mischung aus Nadelholz-/Laubholz-Zellstoffen im Verhältnis 10:90 bis 90:10 oder beispielsweise Gemischen aus Nadelholz-/Laubholz-Zellstoffen im Verhältnis 30:70 bis 70:30. Der Zellstoff kann einen Mahlgrad von 20° bis 60°SR nach Schopper-Riegler haben.

Vorzugsweise enthält das Zellstoffgemisch einen Anteil an kationisch modifizierten Zellstofffasern von mindestens 5 Gew.%, bezogen auf das Gewicht des Zellstoffgemischs, enthält. Als besonders vorteilhaft hat sich ein Anteil von 10 bis 50 Gew.%, insbesondere 10 bis 20 Gew.%, des kationisch modifizierten Zellstoffs im Zellstoffgemisch erwiesen.

Kationisch modifizierte Zellstoffe sind beispielsweise aus DAS PAPIER, Heft 12 (1980) S.575-579 bekannt.

In einer besonderen Ausgestaltung der Erfindung weist der in der Papiermasse enthaltene kationisch modifizierte Zellstoff eine wirksame kationische Ladung von 20 bis 300 mmol/kg Zellstoff auf, bestimmt nach der internen Methode Nr. 4 der TU Darmstadt. Bevorzugt werden Zellstofffasern mit einer Ladungsdichte von 30 bis 200 mmol/kg, insbesondere 30 bis 100 mmol/kg. Unter dem Begriff „wirksame kationische Ladung“ ist eine Ladungsdichte zu verstehen, die mit der Ladungsdichte des

nicht kationisierten Zellstoffs verrechnet wurde. Die Ladungsdichte des Zellstoffs hängt von der Menge des einzusetzenden kationischen Mittels ab. Die Menge des kationisierenden Mittels kann 0,005 bis 200 g/l kg Zellstoff betragen.

Die kationische Modifizierung der Zellstofffasern kann durch Reaktion der Fasern mit Epichlorhydrin-Harz und einem tertiären Amin erfolgen oder durch Reaktion mit quaternären Ammoniumchloriden, wie Chlorhydroxypropyltrimethyl-Ammoniumchlorid oder Glycidyltrimethyl-Ammoniumchlorid.

In einer bevorzugten Ausgestaltung der Erfindung werden Zellstofffasern eingesetzt, die durch eine Additionsreaktion von quaternären, glycidylfunktionelle Gruppen aufweisenden Ammoniumverbindungen mit Hydroxylgruppen der Cellulose kationisch modifiziert sind.

Das erfindungsgemäße Dekorroh papier kann Naßfestmittel wie Polyamid/Polyamin-Epichlorhydrin-Harz, andere Polyaminderivate oder Polyamidderivate, kationische Polyacrylate, modifiziertes Melamin-Formaladehyd-Harz oder kationisierte Stärken enthalten. Diese werden der Zellstoffsuspension zugegeben. Ebenso ist die Zugabe von Retentionshilfsmitteln und weiteren Stoffen wie organischen und anorganischen Buntpigmenten, Farbstoffen, optischem Aufheller und Dispergiermittel möglich.

Die erfindungsgemäßen Dekorroh papiere können auf einer Fourdrinier-Papiermaschine oder einer Yankee-Papiermaschine hergestellt werden. Dazu kann das Zellstoffgemisch bei einer Stoffdichte von 2 bis 4 Gew.%

bis zu einem Mahlgrad von 30 bis 45°SR gemahlen werden. In einer Mischbütte werden Füllstoffe, wie Titandioxid und Talkum, und Naßfestmittel zugesetzt und mit dem Zellstoffgemisch gut vermischt. Der so erhaltene Dickstoff wird bis zu einer Stoffdichte von etwa 1 % verdünnt und soweit erforderlich weitere Hilfsstoffe wie Retentionsmittel, Entschäumer, Aluminiumsulfat und andere zuvor genannte Hilfsstoffe zugemischt. Dieser Dünnstoff wird über den Stoffauflauf der Papiermaschine auf die Siebpartie geführt. Es wird ein Faservlies gebildet und nach Entwässerung das Dekorroh papier erhalten, welches anschließend noch getrocknet wird.

Zur Herstellung von Dekorpapieren werden die Dekorroh papiere mit für diesen Zweck üblichen Kunstharzdispersionen imprägniert oder getränkt. Für diesen Zweck übliche Kunstharzdispersionen sind beispielsweise solche auf der Basis von Polyacryl- oder Polyacrylmethylestern, Polyvinylacetat, Polyvinylchlorid oder Kunstharzlösungen auf Basis von Phenol/Formaldehyd-, Harnstoff/Formaldehyd- oder Melamin/Formaldehyd-Vorkondensaten oder deren verträgliche Gemische.

Die Imprägnierung kann auch in der Leimpresse der Papiermaschine erfolgen. Das Dekorroh papier kann derart imprägniert werden, daß das Papier nicht vollständig durch imprägniert wird. Derartige Dekorpapiere werden auch als Vorimprägnate bezeichnet. Der Anteil des in das Dekorroh papier durch Imprägnierung eingebrachten Harzes beträgt in diesem Fall 25 bis 30 Gew.%, bezogen auf das Gewicht des Papiers.

Nach Trocknung können die getränkten Papiere noch lackiert und bedruckt werden und anschließend auf ein

Substrat wie eine Holzplatte aufgebracht werden. Die lackierten und gegebenenfalls bedruckten Produkte werden im allgemeinen als Dekorfolien bezeichnet.

Die folgenden Beispiele dienen der weiteren Erläuterung der Erfindung. Angaben in Gewichtsprozent beziehen sich auf das Gewicht des Zellstoffs, sofern nichts anderes angegeben ist.

Beispiel 1

Als Grundmischung wurde ein Zellstoffgemisch aus 70 % Eukalyptuszellstoff und 30% Nadelholzsulfatzellstoff mit 0,6 % Epichlorhydrin-Harz als Naßfestmittel, 0,11 % eines Retentionshilfsmittels und 0,03 % eines Entschäumers versetzt. Die Mischung wurde mit Aluminiumsulfat auf einen pH-Wert von 6,5 eingestellt.

Diese Mischung wurde mit einem Pigmentgemisch aus 55,8 Gew.% Titandioxid und 5,2 Gew.% Talkum versetzt.

Mit einer Fourdrinier-Papiermaschine wurde ein Dekorpapier mit einem Flächengewicht von 105 g/m² hergestellt. Der Titandioxidgehalt betrug 33,5 g/m² (31,9 Gew.%) und der Talkumgehalt 3,1 g/m² (2,95 Gew.%). Das Talkum hatte eine Korngrößenverteilung D50 von 1,9 µm und eine spezifische Oberfläche von 44.300 m²/kg.

Beispiel 2

Zu der Grundmischung aus Beispiel 1 wurde ein Pigmentgemisch aus 50,3 Gew.% Titandioxids und 14,7 Gew.% Talkum gegeben.

Mit einer Fourdrinier-Papiermaschine wurde ein Dekorpapier mit einem Flächengewicht von 105 g/m^2 hergestellt. Der Titandioxidgehalt betrug $30,2 \text{ g/m}^2$ ($28,8 \text{ Gew.}\%$) und der Talkumgehalt $8,8 \text{ g/m}^2$ ($8,4 \text{ Gew.}\%$). Das Talkum hatte eine Korngrößenverteilung D50 von $1,9 \text{ }\mu\text{m}$ und eine spezifische Oberfläche von $44.300 \text{ m}^2/\text{kg}$.

Beispiel 3

Zu der Grundmischung aus Beispiel 1 wurde ein Pigmentgemisch aus $64,5 \text{ Gew.}\%$ Titandioxids und $3,3 \text{ Gew.}\%$ Talkum gegeben. Mit einer Fourdrinier-Papiermaschine wurde ein Dekorpapier mit einem Flächengewicht von 105 g/m^2 hergestellt. Der Titandioxidgehalt betrug $38,7 \text{ g/m}^2$ ($36,5 \text{ Gew.}\%$) und der Talkumgehalt $2,0 \text{ g/m}^2$ ($1,9 \text{ Gew.}\%$). Das Talkum hatte eine Korngrößenverteilung D50 von $1,9 \text{ }\mu\text{m}$ und eine spezifische Oberfläche von $44.300 \text{ m}^2/\text{kg}$.

Beispiel 4

Zu der Grundmischung aus Beispiel 1 wurde ein Pigmentgemisch aus $53,9 \text{ Gew.}\%$ Titandioxids und $11,3 \text{ Gew.}\%$ Talkum gegeben. Mit einer Fourdrinier-Papiermaschine wurde ein Dekorpapier mit einem Flächengewicht von 105 g/m^2 hergestellt. Der Titandioxidgehalt betrug $32,3 \text{ g/m}^2$ ($30,8 \text{ Gew.}\%$) und der Talkumgehalt $6,8 \text{ g/m}^2$ ($6,5 \text{ Gew.}\%$). Das Talkum hatte eine Korngrößenverteilung D50 von $1,5 \text{ }\mu\text{m}$ und eine spezifische Oberfläche von $47.100 \text{ m}^2/\text{kg}$.

Vergleichsbeispiel 1

Als Vergleichsbeispiel 1 wurde zu der Grundmischung aus Beispiel 1 ausschließlich eine 62 Gew.%ige Titandioxid-Dispersion zugegeben. Mit einer Fourdrinier-Papiermaschine wurde ein Dekorpapier mit einem Flächengewicht von 120 g/m^2 und einem Titandioxidgehalt von $37,2 \text{ g/m}^2$ (31 Gew.%) hergestellt.

Vergleichsbeispiel 2

Zu der Grundmischung aus Beispiel 1 wurde ein Pigmentgemisch aus 50,8 Gew.% Titandioxids und 14,4 Gew.% Talkum gegeben. Mit einer Fourdrinier-Papiermaschine wurde ein Dekorpapier mit einem Flächengewicht von 105 g/m^2 hergestellt. Der Titandioxidgehalt betrug $30,5 \text{ g/m}^2$ (29 Gew.%) und der Talkumgehalt $8,7 \text{ g/m}^2$ (8,3 Gew.%). Das Talkum hatte eine Korngrößenverteilung D50 von $3,7 \text{ }\mu\text{m}$ und eine spezifische Oberfläche von $8.600 \text{ m}^2/\text{kg}$.

An Papierproben der Beispiele B1 bis B4 und der Vergleichsbeispiele V1 und V2 wurde die Opazität mit einem ACE Farbmeßgerät von Data Color nach DIN 53146 bestimmt. Der Titandioxidgehalt im Dekorroh papier wurde nach DIN 54370 ermittelt. Die erhaltenen Ergebnisse sind in der Tabelle dargestellt.

Probe	Opazität (%)	Talkumgehalt, bezogen auf Gesamtpigment (%)	Talkumgehalt (g/m^2)
B1	92,68	8,5	3,1
B2	92,55	22,6	8,8
B3	92,61	4,9	2,0

B4	92,62	17,3	6,8
V1	92,71	0,0	0,0
V2	90,28	22,2	8,7

Die Ergebnisse der Opazitätsmessung zeigen, daß mit dem erfindungsgemäß eingesetzten Talkum eine hohe Opazität auch bei einem wesentlich verringerten Titandioxidanteil erreicht werden kann.

MI/mo 085/008
17. November 2000

Patentansprüche

1. Dekorroh papier für dekorative Beschichtungswerkstoffe, **dadurch gekennzeichnet**, daß das Dekorroh papier ein Pigmentgemisch aus Titandioxid und Talkum enthält und das Talkum eine Korngrößenverteilung D50 von kleiner als etwa 3,0 µm aufweist.
2. Dekorroh papier nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet**, daß das Talkum eine spezifische Oberfläche von größer als etwa 30.000 m²/kg aufweist.
3. Dekorroh papier nach Anspruch 1 oder 2, **dadurch gekennzeichnet**, daß der Gehalt an Talkum 0,1 bis 25 Gew.%, bezogen auf den Gesamtpigmentgehalt, beträgt.
4. Dekorroh papier nach einem der Ansprüche 1 bis 3, **dadurch gekennzeichnet**, daß das Papier kationisch modifizierte Zellstofffasern enthält.
5. Dekorroh papier nach Anspruch 4, **dadurch gekennzeichnet**, daß die Zellstofffasern mit quartären Ammoniumverbindungen mit Glycidylfunktion modifiziert sind.
6. Dekorpapier oder Dekorfolie, enthaltend ein Dekorroh papier nach einem der Ansprüche 1 bis 5.

MI/mo 085/008
17. November 2000

Zusammenfassung

Ein Dekorroh papier für dekorative Beschichtungswerkstoffe enthält ein Pigmentgemisch aus Titandioxid und Talkum, wobei das Talkum eine Korngrößenverteilung D50 von kleiner als etwa 3,0 μm aufweist und sowohl das Dekorroh papier als auch das Dekorpapier eine hohe Opazität besitzen.